

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP58096652

Publication date: 1983-06-08

Inventor(s): MAEDA MASAHIKO; others: 01

Applicant(s): SHOWA DENKO KK

Requested Patent: JP58096652

Application Number: JP19810192768 19811202

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L77/00; C08K3/04; C08K3/08; C08K7/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain titled composition of high electromagnetic wave shielding ability, with low specific gravity and high mechanical strength, capable of easy processing and molding, by incorporating a polyamide resin with aluminum or its alloy in a powder form, etc. together with a conductive carbon black.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 90-40vol% of a polyamide resin with (B) 5-55vol% of aluminum or its alloy (contg. >=80wt% of aluminum) in the form of powder (average size 250-50 mesh), fiber (diameter 0.0020-0.20mm. and length <=10mm.) and/or flake (section 0.1X 0.1-5X5mm.<2>) and (C) 5-55vol% of a conductive carbon black especially with a specific area determined by the BET-method being 600-1,200m²/g with the volume ratio (B)/(C) being 2.5/1-1/2.5 and the sum of the vol% of the component (B) and (C) falling between 10 and 60 (pref. 25-50%). Combination of at least two kinds of the component (B) forms mentioned above would show the objective effect with a lesser incorporation.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭58—96652

⑯ Int. Cl.³
 C 08 L 77/00
 C 08 K 3/04
 3/08
 7/00

識別記号
 CAA
 CAA
 CAA

府内整理番号
 7142—4 J
 7342—4 J
 7342—4 J
 7342—4 J

⑯公開 昭和58年(1983)6月8日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ポリアミド樹脂組成物

⑦発明者 藤谷憲治
 横浜市旭区中希望ヶ丘174番地
 ⑧出願人 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ⑨代理人 弁理士 菊地精一

②特願 昭56—192768

②出願 昭56(1981)12月2日

⑦発明者 前田正彦

東京都目黒区目黒本町一丁目16番13ノ211号

明細書

1. 発明の名称

ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) ポリアミド樹脂 90～40容積%、
 (B) アルミニウム金属またはアルミニウムを主成分とする合金の粉末状物、繊維状物および/またはフレーク状物 5～55容積%
 ならびに

(C) 導電性カーボンプラック 5～55容積%
 からなる組成物であり、該組成物中のアルミニウム金属またはアルミニウムを主成分とする合金の粉末状物、繊維状物および/またはフレーク状物ならびに導電性カーボンプラックの合計量は10～60容積%であるポリアミド樹脂組成物。
詳細な説明

3. 発明の目的

⑩ 発明の目的
 本発明はポリアミド樹脂組成物に関する。さらにくわしくは、(A)アミド樹脂、(B)アルミニウム金属またはアルミニウム合金の粉末状物、繊維状物

および/またはフレーク状物ならびに導電性カーボンプラックからなるポリアミド樹脂組成物に関するものであり、電磁波の遮蔽性が大であるばかりでなく、金属製のものに比べ、軽量であり、かつ加工や成形が容易であるポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

即ち発明の背景

産業の高度化および家庭生活の高水準化によつて電磁波の放射源が増大している。そのため、電磁波の漏洩により、人体への危険な害および電子機器関係におけるI.C.の誤動作などの悪影響があり、社会的に重大な問題となつている。特に、電子計算機、各種事務機器から放射される電磁波がテレビ、音響機器に障害を与えている。

これらのことから、近年、電磁波の遮蔽として、各種の方法が採用されている。

一般に、金属は電磁波を吸収または反射する性質を有しているため、電子レンジ、種々の通信機器の電磁波の遮蔽材として用いられて効果を發揮している。また、同じ目的のためにプラスチック

に金属の溶射、蒸着、塗装、メッキなどを施すとともに行なわれている。さらに、プラスチックにカーボン粉末および金属粉末のごとき添加剤を比較的多量に混入することによつて得られる材料も使用されている。

しかし、材料として金属を使用する方法またはプラスチックに金属溶射などの処理を施す方法は、比重が大きいこと、加工性が劣ることおよび処理方法が容易でなく、処理費用がかかることなどにおいて欠点がある。

また、添加剤を混入する方法については、この添加剤を少量混入すれば、その効果を十分に発揮することができない。一方、多量に混入すれば、効果を発揮することができるが、得られる成形物の機械的強度が大幅に低下すると云う欠点がある。

Ⅲ 発明の構成

以上のようなことから、本発明者らは、これらの欠点を有さず、かつ電磁波の遮蔽性能のすぐれた合成樹脂組成物を得ることについて種々探した結果、

- (1) 軽量である。
- (2) 曲げ強度および衝撃度のごとき機械的強度が良好である。
- (3) 成形性がすぐれているため、任意の形状に加工や成形が容易である。
- (4) 電磁波の遮蔽処理（たとえば、金属の溶射、導電塗装、金属メッキなど）に要する二次加工費が不要になるため、大幅なコストダウンになる。

本発明によつて得られる電磁波遮蔽材は、電磁波の遮蔽性能がきわめて良好であるのみならず、上記のごときすぐれた効果を有するため、多方面にわたつて使用することができる。代表的な用途を下記に示す。

- (1) ファクシミリ、プリンター、ワードプロセッサーなどの事務機器のハウジング材
- (2) テレビ、ビデオなどの民芸・家電機器、電子計算機、通信機器などの電気・電子機器のハウジング材および内部部品

Ⅳ 発明の具体的説明

(A) ポリアミド樹脂 90～40容量%、
② 「アルミニウム金属またはアルミニウムを主成分とする合金の粉末状物、繊維状物および／またはフレーク状物」（以下「アルミニウム金属の粉末状物など」と云う）5～55容量%

ならびに

○ 導電性カーボンブラック 5～55容量%からなる組成物であり、該組成物中のアルミニウム金属の粉末状物などならびに導電性カーボンブラックの合計量は10～60容量%であるポリアミド樹脂組成物が、電磁波の遮蔽性能が良好であるばかりでなく、種々の特徴（効果）を有する電磁波遮蔽材であることを見出し、本発明に到達した。

Ⅴ 発明の効果

すなわち、本発明によつて得られる電磁波遮蔽材は、電磁波の遮蔽性能がきわめてすぐれているばかりでなく、下記のごとき効果（特徴）を有している。

(A) ポリアミド樹脂

本発明において使われるポリアミド樹脂は一般にナイロンと呼称されるものであり、アミド基($-CONH-$)の繰返しによつて主鎖を構成するものである。このポリアミド樹脂は一般には下記の方法によつて製造されている。

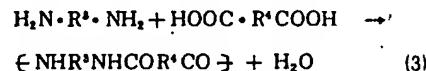
(1) ラクタムの開環



(2) アミノ酸の縮合



(3) ジアミンとジカルボン酸との縮合



(1)～(3)式において、 R^1 は炭素数が5～11個のアルキレン基であり、 R^2 は炭素数が5～16個のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数が2～11個のアルキレン基であり、また R^4 は炭素数が3～40個のアルキレン基である。

このポリアミノ樹脂の代表的なものとしては、一カブロラクタムを開環重合することによつて製

造されるナイロン6、同種のものとしてはアーブチロラタム、オーバレオラクタム、オーエナントラクタムまたはオーカブリルラクタムを開環重合することによつて得られるポリアミノ樹脂、オーラウロラクタムを開環重合することによつて得られるナイロジ12、11-アミノウンデカン酸を加熱・縮合することによつて得られるナイロン11ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とを重縮合することによつて得られるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸とを重縮合することによつて得られるナイロン610があげられる。さらに、N-アルコキシメチル変性ナイロン(タイプ8ナイロン)、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸との重縮合体などの透明ナイロン、ナイロン9、ナイロン13、Q2ナイロンなどがあげられる。

これらのポリアミド樹脂の分子量は一般には1万以上、15,000~50,000のものが好ましく、特に15,000~30,000のものが好適である。また、重合度にして100以上あり、160~500のもの

六角形などの任意の形状のものを用いることができるが、とりわけその厚さが0.1mm以下のものが望ましい。なかでも、約1×1mmの断面積をもつ四角形状で厚さが約0.03mmのものが分散性が良好である。これらの粉末状物、繊維状物またはフレーク状物は単独で使用してもよいが、二種以上を併用することによつて本発明の目的を達成するために少ない混合率で効果を発揮することができるため好適である。また、アルミニウム合金中のアルミニウムの含有量は、通常80重量%以上である。

○ カーボンプラック

また、本発明において用いられる導電性カーボンプラックとしては、一般にはその比表面積が低温素吸着法およびBET法で測定して200~1,800m²/gおよび細孔容積が細孔半径3.0~7.500Åの範囲において水銀圧入法で測定して15~4.0cc/gであり、特に比表面積が600~1200m²/gのものが有効である。

該カーボンプラックとしては、チャンネルプラ

が望ましく、150~300のものが好適である。

これらのポリアミド樹脂は工業的に生産され、多方面にわたつて使用されているものであり、たとえば、福本修編“プラスチック材料講座⑥・ポリアミド樹脂”(日刊工業新聞社、昭和45年発行)によつて、その製造方法、性質などが詳細に知られているものである。これらのポリアミド樹脂のうち、260℃の温度における粘度が500~50,000ポイズのものが好ましく、特に500~3,000ポイズのものが好適である。

④ アルミニウム金属の粉末状物など

本発明において使われるアルミニウム金属またはアルミニウム合金の粉末状物、繊維状物およびフレーク状物のうち、粉末状物としては、その平均の大きさは一般には250メッシュないし20メッシュである。また、繊維状物としては、その直径は一般には0.020~0.20mmであり、長さが10mm以下のものが加工し易いため望ましい。さらに、フレーク状物としては、断面積が0.1×0.1mmから5×5mmを有する円形、正方形、長方形、

ツク、アセチレンプラックおよびファーネスブラック法によつて製造されるカーボンブラックがあげられる。これらのカーボンブラックについては、カーボンブラック協会編“カーボンブラック便覧”(図書出版社、昭和47年発行)、ラバーダイジエスト社編“便覧、ゴム・プラスチック配合薬品”(ラバーダイジエスト社、昭和49年発行)、前記“合成ゴムバンドブック”などによつてそれらの製造方法および物性などがよく知られているものである。

⑤ 配合割合

本発明によつて得られる組成物中のアルミニウム金属の粉末状物の含有量(配合割合)は5~55重量%であり、また導電性カーボンブラックの含有量は5~55重量%である。さらに、組成物中に占める両者の総和は10~60重量%である。

本発明の重要な点は組成物中にアルミニウム金属またはアルミニウム合金の粉末状物、繊維状物あるいはフレーク状物と導電性カーボンブラックを併用することであり、さらに両者の和が10~

60容量%であることである。特に、これらの和が25~50容量%が望ましい。また、アルミニウム金属の粉末状物などと導電性カーボンブラックとの容積比が2.5:1ないし1:2.5の範囲が好適である。特に、高周波数領域(MHz)において遮蔽効果のある導電性カーボンブラックと低周波領域(KHz)における電磁波遮蔽効果のあるアルミニウム金属のフレーク状物を混合することにより、より広い周波数領域にわたって遮蔽効果を示すのみならず、単独で用いた場合では、ほとんど効果を発現しない領域でも、両者を併用することによつて著しい遮蔽効果を発揮することを見出したのである。この著しい効果を示す理由については明らかではないが、アルミニウム金属の粉末状物などに反射または吸収された電磁波エネルギーが導電性カーボンブラックを媒介として接地されるものと推定される。かかる理由をうらづける結果としては、導電性カーボンブラックを併用することにより、本発明の組成物の導電性を著しく向上させることである。

本発明の組成物を製造するさい、ポリアミド樹脂の分野において一般に用いられている酸素および熱に対する安定剤、金属劣化防止剤、充填剤、滑剤ならびに難燃化剤をさらに添加してもよい。

以上の溶融混練の場合でも、成形の場合でも、いずれも使用するポリアミド樹脂の軟化点以上の温度で実施しなければならないが、300℃以上で行なつた場合、ポリアミド樹脂の一部が熱劣化を生じることがあるため、この温度以下で実施しなければならないことは当然のことである。

成形方法としては、押出成形法、射出成形法およびプレス成形法があげられる。さらに、スタンピング法、押出シートを用いてのプレス成形法、真空成形法などの成形法のごときポリアミド樹脂の分野において一般に使われている成形法も適用してよい。

本発明の組成物は、前記したごとく、加工性がすぐれているため、前記の成形法によつて種々の形状物に成形されて多方面に使用することができる。

本発明によつて得られる組成物中に占めるアルミニウム金属の粉末状物などと導電性カーボンブラックとの和が10容量%以下では、特に低周波域における遮蔽効果を十分に發揮することができない。一方、60容量%以上では、組成物の成形性が低下するため好ましくない。

(2) 組成物の製造、成形物の製造

本発明の組成物を製造するには、ポリアミド樹脂の業界において一般に用いられているヘンシェルーのごとき混合機を用いてドライブレンドしてもよく、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールミルおよびスクリュー式押出機のごとき混合機を使用して溶融混練することによつて得ることができる。このさい、あらかじめドライブレンドし、得られる組成物(混合物)を溶融混練することによつて均一状の組成物を得ることができる。とりわけ、ポリアミド樹脂を粉末状にして用いるほうがより均一状に混合することができるため望ましい。この場合、一般には溶融混練した後、ペレット状物に成形し、後記の成形に供する。

(3) 実施例および比較例

以下、実施例によつて本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、溶融粘度は温度が250℃、剪断速度が 1000 sec^{-1} の条件で測定した。引張り速度はASTM D-638にしたがつて測定した。また、曲げ強度および曲げ弾性率はASTM D-790にしたがつて測定した。さらに、アイソツト衝撃強度はASTM D-256にしたがつてノツチ付きで測定した。また、体積固有抵抗試験は抵抗計(タケダ理研社製、商品名 デジタルマルチメーター TR-6856)を用い、厚さが2mmの試片を用い、温度 25℃ 濕度 60%の雰囲気下で試片の抵抗を測定し、下式に従つて算出した。

$$\text{体積固有抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{S \times R}{t}$$

ここで、Sは固有抵抗率測定電極の電極面積であり、Rは試片の抵抗値であり、tは試片の厚さを表わす。また、電磁波の遮蔽効果の測定は、厚

さが3mmのシートをつて10×10×30cmのサンプル箱を製作し、箱の中にポータブル発振器を所定の周波数(600MHz)に調節して入れた。この箱を電波暗室内に置き、受信アンテナで箱内の発振器から出る電波を検波器を経てマイクロ波用電力計で測定した。シートから製作した箱を除いた状態における発振器からの電波も同様に計測し、サンプル箱の有無による電界強度の比率をデシベル(dB)で表わしてサンプルシートの電磁波減衰量とした。

なお、実施例および比較例において用いたポリアミド樹脂、アルミニウムフレーク、アルミニウム繊維、アルミニウム粉末および導電性カーボンブラックは下記の形状および物性を有するものである。

[ポリアミド樹脂]

ポリアミド樹脂として密度が1.13g/cm³であるe-カブロラクタムを開環重合することによって製造されたポリアミド樹脂(250°Cにおける溶融粘度3000ボアズ、以下「ナイロ

ン6」と云う)およびヘキサメチレンジアミンとアジビン酸とを重結合することによつて得られるポリアミド樹脂(280°Cにおける溶融粘度1500ボアズ、以下「ナイロン66」と云う)を使用した。

[アルミニウム・フレーク]

アルミニウム・フレークとして、断面積が1×1mm、厚さが0.03mmの正方形のフレーク状アルミニウム(以下「Alフレーク」と云う)を用いた。

[アルミニウム粉末]

アルミニウム粉末として、粒径が74~150ミクロンのアルミニウム粉末(以下「Al粉末」と云う)を使用した。

[アルミニウム繊維]

アルミニウム繊維として、長さが約6mm、径が65ミクロンのアルミニウム・ファイバー(以下「Al繊維」と云う)を用いた。

[導電性カーボンブラック]

導電性カーボンブラックとして、平均粒径が約

30ミリミクロンのファーネス・ブラック[米国キヤボット社製、商品名バルカン(Vulcan)XC-72、密度約1.8g/cc、表面積200m²/g、以下「C.B.」と云う]を用いた。

実施例 1~8、比較例 1~3

ナイロンならびにAlフレーク、Al繊維およびAl粉末ならびにC.B.を第1表す配合割合であらかじめヘンシエルミキサーを用いてそれぞれを5分間ドライブレンドを行なつた。得られた各混合物を押出機(径6.5mm)を用いて樹脂温度が240°Cの条件下で溶融混練しながらペレット化を行ない、組成物を製造した。

得られたそれぞれの組成物をあらかじめ240°Cに設定した6オンスの射出成形機を使用して厚さが3mmの試験片を作成した。

第 1 表

実施例または比較例番号	ナイロン6の配合割合 ¹⁾	Alフレークなど		C.B.の配合割合 ¹⁾
		種類	配合割合 ¹⁾	
実施例1	80	Alフレーク	10	10
# 2	70	"	20	"
# 3	60	"	30	"
# 4	50	"	40	"
# 5	60	"	20	20
# 6	50	"	30	"
# 7	70	Al繊維	20	10
# 8	"	Al粉末	"	"
比較例	80	Alフレーク	20	0
# 2	"	-	0	20
# 3	67	Al粉末	30	3

1) 容量%

実施例 9~11、比較例 4~6

実施例1~8および比較例1~3において使ったナイロン6のかわりに、ナイロン66を用いたほかは、実施例1と同様に(ただし、樹脂温度が270°Cの条件下で)ペレット化し、組成物(第2表に配合割合を示す)を製造した。ついで前記と同様に射出成形を行ない、それぞれの試験片を

製造した。

第 2 表

実施例または比較例番号	ナイロン6.6の配合割合 ¹⁾	Al フレークなど		C.B.の配合割合 ¹⁾
		種類	配合割合 ¹⁾	
実施例 9	70	Al フレーク	20	10
" 10	"	Al 繊維	"	"
" 11	60	Al 粉末	30	"
比較例 4	80	Al フレーク	20	0
" 5	"	-	0	20
" 6	67	Al 粉末	30	3

1) 容量%

以上のようにして得られた各試験片の表面固有抵抗、透過減衰率、引張り強度、伸び率、曲げ強度、曲げ弾性率およびアイソット衝撃強度(ノック付)の測定を行なつた。それらの結果を第3表に示す。

第 3 表 (その 1)

実施例または比較例番号	表面固有抵抗(Ω)	透過減衰量(dB)	引張り強度(kg/cm)	曲げ強度(kg/cm)	曲げ弾性率(kg/cm)	アイソット衝撃強度 ¹⁾ (kg·cm/cm)
実施例 1	10 ³	32	380	730	15,400	5.5
" 2	10 ²	38	365	755	16,800	4.0
" 3	10 ¹	41	345	790	14,800	3.0
" 4	10 ⁰	44	321	820	12,000	3.2
" 5	10 ⁰	39	280	650	8,500	2.5
" 6	10 ⁰	47	270	620	9,700	2.3
" 7	10 ¹	30	450	730	15,500	5.8
" 8	10 ¹	33	340	640	10,600	3.8
比較例 1	10 ³	23	350	850	25,500	8.0
" 2	10 ²	5	280	630	15,400	5.8
" 3	10 ⁰	25	340	730	25,500	6.2

第 3 表 (その2)

実施例または比較 例番号	表面固有抵抗 (Ω)	透過減衰量 (dB)	引張り強度 (kg/cm)	曲げ強度 (kg/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm)	アイソット 衝撃強度 ¹⁾ (kg·cm/cm)
実施例 9	10 ²	3.9	580	720	15,400	6.8
# 10	10 ¹	3.6	485	670	14,800	3.5
# 11	10 ¹	3.8	390	600	13,000	4.2
比較例 4	10 ⁰	2.1	620	870	22,000	6.8
# 5	10 ¹	4	320	720	8,900	2.5
# 6	10 ⁰	2.5	600	690	21,000	5.5

1). ノツチ付

以上の実施例および比較例の結果から、本発明によつて得られる組成物は、電磁波遮蔽性が、常にすぐれているのみならず、引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率およびアイソット衝撃強度のごとき機械的特性も良好であることが明らかである。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 菊地精一